昆 虫 学 报 *Acta Entomologica Sinica*, August 2014, 57(8): 921 - 926 ISSN 0454-6296

香茅醛缩醛类化合物的合成及其对小黄家蚁的驱避活性

翁玉辉[1]，肖转泉[2]，许锡招[1]，陈金珠[3,*]，范国荣[1]，聂雪军[1]，王宗德[1]

(1. 江西农业大学林学院，国家林业局樟树工程技术研究中心，南昌 330045；2. 江西师范大学化学化工学院，南昌 330027；3. 江西农业大学理学院，南昌 330045)

摘要：【目的】香茅醛类化合物具有较好的蚂蚁驱避活性，本研究旨在筛选具有良好驱避活性的新的萜类蚂蚁驱避剂。【方法】以香茅醛为原料合成了香茅醛二甲缩醛、香茅醛二乙缩醛、香茅醛二正丙缩醛、香茅醛二异丁缩醛、香茅醛乙二缩醛、香茅醛 1,2-丙二缩醛和香茅醛 1,3-丙二缩醛等化合物。所得产品经纯化后，用 IR, MS, ^{1}H NMR 及^{13}C NMR 进行结构表征，并在不同浓度下对小黄家蚁 *Monomorium pharaonis* 进行驱避活性测试。【结果】各化合物对小黄家蚁具有一定的驱避活性：在 10 mg/mL 的浓度下，除香茅醛二甲缩醛以外，其他化合物的驱避率均达到 70% 以上，其中香茅醛二乙缩醛、香茅醛乙二缩醛和香茅醛 1,3-丙二缩醛对小黄家蚁的驱避率分别为 87.47%，100% 和 97.53%。浓度为 2.5 mg/mL 时，其中 5 个化合物的驱避效果明显下降，但香茅醛乙二缩醛和香茅醛 1,3-丙二缩醛仍然表现出很好的驱避活性，驱避率分别为 85.33% 和 97.10%。方差分析也表明，香茅醛 1,3-丙二缩醛在同一浓度下驱避效果最佳，其次是香茅醛乙二缩醛。【结论】结果说明，香茅醛二乙缩醛、香茅醛乙二缩醛和香茅醛 1,3-丙二缩醛可以用作小黄家蚁驱避剂，而香茅醛乙二缩醛和香茅醛 1,3-丙二缩醛可以达到更好的驱避效果，使用浓度为 2.5 mg/mL 即可。本研究为良好萜类蚂蚁驱避剂的筛选提供了参考依据。

关键词：香茅醛；缩醛类化合物；化学合成；结构表征；蚂蚁驱避剂；驱避活性；小黄家蚁

中图分类号：Q965.9 **文献标识码**：A **文章编号**：0454-6296(2014)08-0921-06

Synthesis of acetal derivatives of citronellal and their repellent activities against the pharaoh ant, *Monomorium pharaonis* (Hymenoptera: Formicidae)

WENG Yu-Hui[1], XIAO Zhuan-Quan[2], XU Xi-Zhao[1], CHEN Jin-Zhu[3,*], FAN Guo-Rong[1], NIE Xue-Jun[1], WANG Zong-De[1] (1. College of Forestry, Jiangxi Agricultural University, Camphor Engineering and Technology Research Center for State Forestry Administration, Nanchang 330045, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Jiangxi Normal University, Nanchang 330027, China; 3. College of Science, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, China)

Abstract: 【Aim】Citronellal has good repellent activity against ants. This study aims to seek novel ant terpenoid repellents. 【Methods】A series of citronella acetals including citronellal dimethyl acetal, citronellal diethyl acetal, citronellal dipropyl acetal, citronellal diisobutyl acetal, citronellal glycol acetal, citronellal 1,2-propanediol acetal and citronellal 1,3-propanediol acetal were synthesized in this study using citronellal as the starting material. Their structures were characterized with IR, MS, ^{1}H NMR and ^{13}C NMR after purification. The repellent activities of these compounds at different concentrations against the pharaoh ant, *Monomorium pharaonis* were tested. 【Results】At the concentration of 10 mg/mL, all the compounds except citronellal dimethyl acetal had the repellent rate of more than 70%, and citronellal diethyl acetal, citronellal glycol acetal and citronellal 1,3-propanediol acetal had the repellent rates of 87.47%, 100% and 97.53%, respectively. When the concentrations of the compounds dropped to 2.5 mg/mL, the repellent activities of five compounds decreased significantly, while citronellal glycol acetal and citronellal 1,3-propanediol acetal still showed high repellent activities with the repellent rates of 85.33% and 97.10%, respectively. Variance analysis showed that citronellal 1,3-propanediol acetal

基金项目：国家林业公益性行业科研专项经费(201304602)；江西省科技支撑计划课题(20132BBF60057)；广西林产化学与工程重点实验室基金项目(GXFC11-07)

作者简介：翁玉辉，男，1990 年 3 月生，河南驻马店人，硕士研究生，研究方向为植物资源化学利用，E-mail：wyh091@163.com

* 通讯作者 Corresponding author, E-mail：jxnccjz@126.com

收稿日期 Received：2014-05-13；接受日期 Accepted：2014-07-03

had the strongest repellent effect, followed by citronellal glycol acetal. 【Conclusion】The results suggest that citronellal diethyl acetal, citronellal glycol acetal and citronellal 1,3-propanediol acetal can be used for repelling *M. pharaonis*, and citronellal glycol acetal and citronellal 1,3-propanediol acetal can be better choices. This research provides a basic reference for screening good ant repellents.

Key words: Citronellal; acetal derivatives; chemical synthesis; structure characterization; ant repellent; repellent activity; *Monomorium pharaonis*

蚂蚁是地球上分布最广泛、种类和数量最多的社会性昆虫,全世界已描述的现存种类共9 000多种,且每年还有不少的新种被发现和发表(张志高等,2007)。有的蚂蚁生性凶猛,攻击人类,影响人们的正常生活和身体健康,如:入侵红火蚁 *Solenopsis invicta* Buren 是世界上最危险的有害入侵生物之一,经常袭击人类,人体被红火蚁蜇刺后,皮肤红肿发炎,产生水泡,如不注重卫生,则易引起二次感染,而少数人由于对毒液中的酸性毒素过敏,会产生过敏性休克甚至死亡(曾玲,2005;张翔,2010)。小黄家蚁 *Monomorium pharaonis* L.,又名法老蚁、橱蚁,隶属昆虫纲膜翅目蚁科,是室内外常见的蚂蚁,它既可造成食害及污染等直接经济损失,亦可传播疾病,危害健康等造成间接损失(杨振洲,1995;刘起勇,2004)。一般而言,间接损失远远大于直接经济损失。目前对出巢活动的工蚁主要采用化学药物直接杀死,巢内蚂蚁主要利用工蚁把药饵搬入巢穴毒杀蚁后及幼蚁。使用的传统化学药物主要有环戊二烯类的有机氯、有机磷杀虫剂及无机砷剂等,虽取得一定效果,但这两种杀虫剂中一些药物可以造成不同程度的诱变、致畸、致癌,对环境及人类健康造成威胁(黄远达,1998)。

萜类驱避剂具有低毒、安全、环保、高效等特点,且原料丰富、价格低廉。萜类化合物对蚊虫具有良好的拒食、驱避效果(韩招久等,2005;陈金珠等,2006;韩招久等,2007;王宗德等,2007;Wang *et al*., 2008a, 2008b;王宗德等,2008;韩招久等,2009),对蚂蚁也有一定的驱避活性(郑卫青等,2008a;王宗德等,2009),但萜类驱避剂的品种与数量还很不够。在相关研究中发现香茅醛类化合物具有较好的蚂蚁驱避活性。为了筛选具有良好驱避活性的新的萜类蚂蚁驱避剂,本研究以香茅醛为先导物,对其进行结构修饰,合成并通过 IR, MS, ^{1}H NMR 及^{13}C NMR 确定为香茅醛缩醛类化合物,采用种子浸液生测法对小黄家蚁进行驱避活性测试,筛选出可以作为小黄家蚁驱避剂的化合物。

1 材料与方法

1.1 主要原料、试剂及仪器

天然香茅醛(纯度92.89%)、甲醇、乙醇、正丙醇、异丁醇、乙二醇、1,2-丙二醇、1,3-丙二醇、草酸、氨基磺酸、苯均为分析纯。

WZS-1 型阿贝折光仪;Nicolet FT-IR 6700 红外光谱仪;Clarus 600C 型质谱仪,Clarus 680 型气相色谱仪(美国 PE 公司),EI 源,70 eV;Bruker AVANCE 400 型核磁共振仪;福立 GC 9790 型气相色谱仪(浙江温岭福立分析仪器有限公司),HW-2000 色谱工作站2.22版(千谱软件有限公司),OV-101 弹性石英毛细管柱(30 m × 0.25 mm × 0.25 μm),FID 检测器。

1.2 化合物的合成

以香茅醛为原料,经过缩醛化反应,合成香茅醛二甲缩醛(1)(括号内数字为化合物编号,下同)、香茅醛二乙缩醛(2)、香茅醛二正丙缩醛(3)、香茅醛二异丁缩醛(4)、香茅醛乙二缩醛(5)、香茅醛1,2-丙二缩醛(6)、香茅醛1,3-丙二缩醛(7),合成路线如图1。

图1 香茅醛缩醛类化合物的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of acetal derivatives of citronellal

1.2.1 化合物(1)和(2)的合成：在锥形瓶中加入0.1 mol 的香茅醛，0.8 mol 的一元醇，草酸(催化剂)，无水 $MgSO_4$(吸水剂)，加入磁力搅拌子后在室温下反应。反应过程中用气相色谱仪跟踪分析，反应完成后，产品经洗涤、干燥后，进行减压蒸馏，收集馏分。

1.2.2 化合物(3)~(7)的合成：在锥形瓶中加入0.05 mol 的香茅醛，0.4 mol 的一元醇(或0.055 mol 的二元醇)，氨基磺酸(催化剂)，苯(携水剂)，装上分水器，在磁力搅拌下加热回流，反应过程中用气相色谱跟踪，待反应结束后，产品经洗涤、干燥并回收携水剂后进行减压蒸馏，收集馏分。

1.3 化合物的合成过程跟踪与结构表征方法

1.3.1 化合物的合成过程跟踪方法：取少量反应液经洗涤，干燥后，进气相分析，GC 分析条件：检测器240℃，汽化室240℃，柱箱采用程序升温，设定90℃为初始温度，一阶升温速率10℃/min 至130℃，二阶升温速率25℃/min 至180℃，三阶升温速率30℃/min 至最终温度240℃并维持10 min。

1.3.2 化合物的结构表征方法：(1)红外光谱(IR)分析：使用液膜法，测定其在500~4 000 cm^{-1}范围内的红外吸收，得其红外吸收光谱。根据出峰位置，列出其主要的官能团的红外吸收峰，根据其变化情况来判断其基团。(2)气质(GC-MS)联用分析：测定条件：Elite-5MS 色谱柱，色谱升温程序，起始60℃，保持10 min，以20℃/min 升至240℃，保持10 min。进样口温度，250℃，EI 离子源温度230℃，连接线温度250℃。根据质谱图中碎片离子的质荷比和相对强度，提供化合物可能的构造式。(3)核磁共振(NMR)分析：以四甲基硅烷(TMS)为内标，氘代氯仿($CDCl_3$)为溶剂，^1H NMR 观测频率为400 MHz，^{13}C NMR 观测频率为100 MHz，测定化合物的核磁共振谱图，根据化合物上氢和碳的化学位移综合判断化合物的结构式。

1.4 蚂蚁驱避活性测定

1.4.1 试虫：小黄家蚁，由室外引诱或从蚁穴获得成虫工蚁，在实验室温度为25~29℃，相对湿度为60%~80%的条件下，放在桶中饲养(卢文成等，2004)至试验。

1.4.2 活性测定方法：参照郑卫青等(2008b)的方法：挑选形状、大小相似的绿豆种子12粒，平均分成2组(每组6粒)，分别用不含药剂的乙醇溶剂(对照)和含有药剂的溶液(处理)浸泡1 min 取出晾干，3 min 后放入直径为9 cm 的培养皿中(培养皿边缘提前涂上一层由80%的凡士林和20%的液体石蜡调配成的混合物，防止蚂蚁外爬)，两侧对称地放置对照和处理的绿豆种子，6粒种子排成两行，每行3粒，行距约0.5 cm，绿豆种子之间的距离约0.1 cm。先从饲养桶中取出20头小黄家蚁工蚁，再同时转移至培养皿中央。2 min 后两人同时开始观察并分别记录蚂蚁经过对照和处理绿豆种子的次数，观察时长为2 min。

1.5 数据统计与分析

根据郑卫青等(2008b)的方法计算蚂蚁驱避率：$R = [(C-T)/(C+T)] \times 100\%$。式中 R 表示驱避率，C 表示小黄家蚁经过对照绿豆次数，T 表示为小黄家蚁经过处理绿豆次数。

运用 SPSS19.0 统计软件对实验结果进行分析，采用 Duncan 法比较不同化合物间的差异性。

2 结果与分析

2.1 香茅醛缩醛类化合物的结构表征

以香茅醛二正丙缩醛为例，标示了合成化合物的碳原子编号，如图2所示。

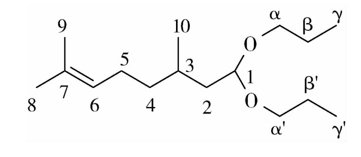


图2 香茅醛二正丙缩醛碳原子编号

Fig. 2 Carbon atom number of citronellal dipropyl acetal

各化合物谱图数据归属如下。

2.1.1 香茅醛二甲缩醛：无色透明液体，纯度为94.73%，沸点：115~116 ℃/1.0334 kPa，折射率：=1.4412。

FT-IR，ν_{max}(cm^{-1})：2 951，2 916，2 850(C-H)，1 456(CH_2)，1 378(CH_3)，1 125，1 055(C-O-C)；

EI-MS m/z(RA%)：85(100)，200(M^+，0.14)；

^1H NMR，δ_H：4.439(1H，$_1$-CH)，3.291(6H，$_2$-OCH_3)；

^{13}C NMR，δ_C：103.16(C_{-1})，52.65($C_{-\alpha'}$)，52.10($C_{-\alpha}$)。

2.1.2 香茅醛二乙缩醛：无色透明液体，纯度为95.04%，沸点：113℃/1.4663 kPa，折射率：=1.4399。

FT-IR，ν_{max}(cm^{-1})：2 973，2 923，2 909，2 872(C-H)，1 444(CH_2)，1 376(CH_3)，1 126，1 064(C-

O-C)；

EI-MS m/z (RA%): 121 (100), 228 (M^+, 0.16)；

^1H NMR, δ_H: 4.569 (1H, $_{1-}$CH), 3.622 (2H, OCH_2), 3.485 (2H, OCH_2), 1.195 (7H, $_{4-}$CH, $_{2\beta-}CH_3$)；

^{13}C NMR, δ_C: 101.51 (C_{-1}), 60.93 ($C_{-\alpha}$), 60.34 ($C_{-\alpha'}$), 15.29 ($C_{-\beta}$, $C_{-\beta'}$)。

2.1.3 香茅醛二正丙缩醛：无色透明液体，纯度为 89.92%，沸点：120～121℃/0.7998 kPa，折射率：=1.4381。

FT-IR, ν_{max} (cm^{-1}): 2 961, 2 928, 2 875 (C-H), 1 455 (CH_2), 1 377 (CH_3), 1 125, 1 066 (C-O-C)；

EI-MS m/z (RA%): 71 (100), 196 (M^+-OC_3H_7, 2.93)；

^1H NMR, δ_H: 4.577 (1H, $_{1-}$CH), 3.549 (2H, OCH_2), 3.379 (2H, OCH_2), 1.684～1.608 (12H, $_{8-}CH_3$, $_{9-}CH_3$, $_{3-}$CH, $_{2-}$CH, $2_{\beta-}CH_2$), 0.941 (9H, $_{10-}CH_3$, $_{2\gamma-}CH_3$)；

^{13}C NMR, δ_C: 101.76 (C_{-1}), 67.32 ($C_{-\alpha'}$), 66.80 ($C_{-\alpha}$), 23.10 ($C_{-\beta}$, $C_{-\beta'}$), 10.71 ($C_{-\gamma}$, $C_{-\gamma'}$)。

2.1.4 香茅醛二异丁缩醛：无色透明液体，纯度为 96.21%，沸点：126～128 ℃/0.5332 kPa，折射率：=1.4371。

FT-IR, ν_{max} (cm^{-1}): 2 955, 2 912, 2 872 (C-H), 1 470 (CH_2), 1 379, 1 365 (CH_3), 1 124, 1 046 (C-O-C)；

EI-MS m/z (RA%): 57 (100), 210 (M^+-OC_4H_9, 1.86)；

^1H NMR, δ_H: 4.552 (1H, $_{1-}$CH), 3.345 (2H, OCH_2), 3.166 (2H, OCH_2), 1.378～1.183 (6H, $_{2-}$CH, $_{4-}CH_2$, $_{\beta-}$CH, $_{\beta'-}$CH), 0.913 (15H, $_{10-}CH_3$, $4_{\gamma-}CH_3$)；

^{13}C NMR, δ_C: 101.95 (C_{-1}), 72.42 ($C_{-\alpha'}$), 72.00 ($C_{-\alpha}$), 28.64 (C_{-3}, 2 $C_{-\beta}$), 19.48 (4 $C_{-\gamma}$)。

2.1.5 香茅醛乙二缩醛：无色透明液体，纯度为 92.58%，沸点：100～102℃/2.1328 kPa，折射率：=1.4557。

FT-IR, ν_{max} (cm^{-1}): 2 954, 2 916, 2 877 (C-H), 1 455 (CH_2), 1 378 (CH_3), 1 129, 1 040 (C-O-C)；

EI-MS m/z (RA%): 73 (100), 198 (M^+, 3.87)；

^1H NMR, δ_H: 4.897 (1H, $_{1-}$CH), 3.960 (2H, OCH_2), 3.815 (2H, OCH_2)；

^{13}C NMR, δ_C: 103.75 (C_{-1}), 64.66, 64.57 (2$C_{-\alpha}$)。

2.1.6 香茅醛 1,2-丙二缩醛：无色透明液体，纯度为 94.68%，沸点：120～122℃/1.8662 kPa，折射率：=1.4504。

FT-IR, ν_{max} (cm^{-1}): 2 967, 2 916, 2 874 (C-H), 1 455 (CH_2), 1 379 (CH_3), 1 135, 1 037 (C-O-C)；

EI-MS m/z (RA%): 87 (100), 212 (M^+, 3.15)；

87 (100), 212 (M^+, 3.15)；

^1H NMR, δ_H: 4.932 (1H, $_{1-}$CH), 4.127～3.909 (2H, OCH_2), 3.461～3.401 (1H, OCH_2) 1.776～1.663 (8H, $_{8-}CH_3$, $_{3-}$CH, $_{2-}$CH, $_{\beta-}CH_3$)；

^{13}C NMR, δ_C: 103.80 (C_{-1}), 68.18 ($C_{-\alpha'}$), 67.91 ($C_{-\alpha}$), 18.67 ($C_{-\beta}$)。

2.1.7 香茅醛 1,3-丙二缩醛：无色透明液体，纯度为 97.49%，沸点：118～120℃/2.3994 kPa，折射率：=1.4581。

FT-IR, ν_{max} (cm^{-1}): 2 962, 2 921, 2 849 (C-H), 1 456 (CH_2), 1 377 (CH_3), 1 143, 1 073 (C-O-C)；

EI-MS m/z (RA%): 121 (100), 212 (M^+, 2.30)；

^1H NMR, δ_H: 4.526 (1H, $_{1-}$CH), 4.037 (2H, OCH_2), 3.701 (2H, OCH_2), 2.024～1.918 (3H, $_{5-}$CH, $_{\beta-}CH_2$)；

^{13}C NMR, δ_C: 101.33 (C_{-1}), 66.81 (2 $C_{-\alpha}$), 25.82 ($C_{-\beta}$)。

2.2 香茅醛缩醛类化合物对小黄家蚁驱避活性

用质量分数为 10 mg/mL 处理绿豆种子时，7 个缩醛类化合物表现出不同的驱避效果（表 1），有 6 个化合物对小黄家蚁有良好的驱避活性，驱避率都在 70% 以上，其中有 3 个化合物，即香茅醛二乙缩醛、香茅醛乙二缩醛与香茅醛 1,3-丙二缩醛的驱避率分别为 87.47%，100% 和 97.53%。运用 SPSS 19.0分析软件，通过 Duncan 法比较蚂蚁对不同化合物之间的驱避率，香茅醛乙二缩醛和香茅醛 1,3-丙二缩醛，以及香茅醛二正丙缩醛、香茅醛二异丁缩醛与香茅醛 1,2-丙二缩醛之间差异不显著，且香茅醛乙二缩醛和香茅醛 1,3-丙二缩醛的驱避效果要优于其他 5 个化合物（表 1）。

当浓度降为 2.5 mg/mL 时，测试结果表明，7 个化合物的驱避率均有所下降，其中 5 个化合物的驱避效果下降明显，除香茅醛二乙缩醛和香茅醛二正丙缩醛外其他化合物之间均表现出显著性差异，香茅醛乙二缩醛和香茅醛 1,3-丙二缩醛依然表现出良好的驱避活性，驱避率分别为 85.33% 和97.10%，并在不同的浓度下能表现出良好的驱避效果（表 1）。

表 1　不同浓度下香茅醛缩醛类化合物对小黄家蚁的驱避率(%)

Table 1　Repellent rate (%) of acetal derivatives of citronellal at different concentrations against *Monomorium pharaonis*

化合物 Compound	浓度 Concentration 10 mg/mL	浓度 Concentration 2.5 mg/mL	化合物 Compound	浓度 Concentration 10 mg/mL	浓度 Concentration 2.5 mg/mL
香茅醛二甲缩醛 Citronellal dimethyl acetal	40.46 ±2.5 d	26.51 ±0.9 e	香茅醛乙二缩醛 Citronellal glycol acetal	100 ±0 a	85.33 ±2.4 b
香茅醛二乙缩醛 Citronellal diethyl acetal	87.47 ±2.5 b	51.11 ±1.1 c	香茅醛 1,2-丙二缩醛 Citronellal 1,2-propanediol acetal	70.04 ±4.8 c	14.66 ±3.0 f
香茅醛二正丙缩醛 Citronellal dipropyl acetal	73.87 ±2.6 c	47.57 ±3.5 c	香茅醛 1,3-丙二缩醛 Citronellal 1,3-propanediol acetal	97.53 ±2.5 a	97.1 ±2.9 a
香茅醛二异丁缩醛 Citronellal diisobutyl acetal	76.99 ±3.2 c	40.13 ±1.0 d			

同列数据(平均值 ± 标准误)后不同小写字母表示小黄家蚁对不同化合物的驱避率之间的 Duncan 法比较差异显著($P<0.05$)。Means (± *SE*) within a column followed by different letters are significantly different at the 5% confidence level by Duncan's test.

3　讨论

香茅醛是一种重要的单离香料,不仅是合成其他香料的原料,亦可用作杀虫剂、驱蚊药。对蚊虫、霉菌及农作物害虫等都有一定的驱避、抑制及杀害等作用。本实验以香茅醛为原料合成的香茅醛缩醛系列化合物既增加了化学的稳定性又保留了良好的香气性质,并用 IR, MS, ^{1}H NMR 及^{13}C NMR 进行结构鉴定,确定其结构为合成的目标产物。从行为学的角度来看 7 个缩醛化合物在一定浓度下对小黄家蚁表现出驱避活性,与韩招久等(2007)对 4 个最好的化合物复筛表现出很好的剂量活性效应——驱避活性随浓度的升高而显著上升的结论相符合。其中香茅醛乙二缩醛和香茅醛 1,3-丙二缩醛具有相当强的驱避活性及稳定性,即使在低浓度 2.5 mg/mL 下,对小黄家蚁的驱避率也分别达到 85.33% 和97.10%。香茅醛二乙缩醛、香茅醛乙二缩醛和香茅醛 1,3-丙二缩醛可以作为小黄家蚁驱避剂,而香茅醛乙二缩醛和香茅醛 1,3-丙二缩醛对小黄家蚁的驱避效果更好,使用浓度为 2.5 mg/mL 即可。

驱避剂的种类包括天然驱避剂和人工合成驱避剂,即植物性的驱避剂和化学合成的驱避剂(伊延欣等,2010)。由于目前萜类驱避剂的研究主要偏重于直接利用植物提取物及其制剂的开发,从植物中提取分离和化学合成萜类驱避剂的研究尚不多,在小黄家蚁驱避方面,科研工作者也做了一些实验,以期寻找出能够替代常用杀虫剂的驱避剂。郑卫青等(2008a)对 69 个萜类化合物进行小黄家蚁活性筛选,发现有 16 个萜类化合物在 20 mg/mL 时对小黄家蚁有引诱效果,其中 5 号化合物驱避效果最好,在 2.5 mg/mL 时驱避率也达到 100%,其次是 16 号化合物,在 5 mg/mL 和 2.5 mg/mL 浓度下,驱避率分别是 100% 和 97%。整体来看,驱避率与浓度成正相关关系,在浓度高时化合物本身具有的驱避性质对驱避效果起决定性作用,但随着浓度的降低,其误差也越来越大,说明蚂蚁爬行的随机性在驱避效果影响因素中占有主导位置。

目前发现小黄家蚁驱避化合物种类主要有酰胺类、缩醛类、酯类和醚类等,最佳定量构效关系模型显示其化合物的结构描述符中分数原子正电荷加权部分表面积、碳原子的最小亲核反应指数、次高占用分子轨道能量和氧原子的最大单电子反应指数对萜类驱蚁剂活性起着重要的影响(王宗德等,2009)。香茅醛他有不饱和双键和醛基,可以经过分子修饰合成酯类、醚类、酰胺类和季铵盐类等衍生物,为驱蚁剂的筛选提供更多的化合物。从香茅醛缩醛类化合物对小黄家蚁具有驱避活性来看,结合上述,推测香茅醛其他衍生物可能对小黄家蚁亦有一定的驱避活性。因此加强研究,筛选高效、安全的驱蚁剂新品种为保护人类健康、控制虫媒疾病传播具有重要的意义。

致谢　本实验得到了江西农业大学“江西省竹子种质资源与利用重点实验室”的实验条件支持,特致谢忱。

参考文献 (References)

Chen JZ, Wang ZD, Song ZQ, Jiang ZK, Han ZJ, Chen C, 2006. A preliminary study on the synthesis and mosquito repellency of ester derivatives of menthol. *Acta Agriculturae Universitatis Jiangxiensis*, 28(5): 766–768. [陈金珠, 王宗德, 宋湛谦, 姜志宽, 韩招久, 陈超, 2006. 薄荷醇酯类衍生物的合成及其驱蚊活性的初步研究. 江西农业大学学报, 28(5): 766–768]

Han ZJ, Jiang ZK, Wang ZD, Chen C, Chen JZ, Song ZQ, 2005. Repellents screening from terpenoids. *Chinese Journal of Hygienic Insecticides and Equipments*, 11(3): 154–156. [韩招久, 姜志宽, 王宗德, 陈超, 陈金珠, 宋湛谦, 2005. 萜类化合物对蚊虫驱避

活性的研究. 中华卫生杀虫药械, 11(3): 154 – 156]

Han ZJ, Wang ZD, Jiang ZK, Jin XY, Qian WH, Chen C, Chen JZ, Zheng WQ, 2007. Antifeedant activity of terpene compounds against larvae of the diamondback moth, *Plutella xylostella*. *Chinese Bulletin of Entomology*, 44(6): 863 – 867. [韩招久, 王宗德, 姜志宽, 金宪杨, 钱万红, 陈超, 陈金珠, 郑卫青, 2007. 萜类化合物对小菜蛾幼虫的拒食活性. 昆虫知识, 44(6): 863 – 867]

Han ZJ, Zheng WQ, Jiang ZK, Qian WH, Wang ZD, Chen JZ, 2009. Repellent activity of terpenoids against *Tribolium castanenum* (Herbst) adults. *Journal of the Chinese Cereals and Oils Association*, 24(12): 107 – 113. [韩招久, 郑卫青, 姜志宽, 钱万红, 王宗德, 陈金珠, 2009. 萜类化合物对赤拟谷盗驱避活性研究. 中国粮油学报, 24(12): 107 – 113]

Huang YD, 1998. Survey and control of Chinese indoor ants. *Chinese Journal of Vector Biology and Control*, 9(2 – 5): I – IV, III – VI, II – VI, I – III. [黄远达, 1998. 中国室内蚂蚁及其防制概况. 中国媒介生物学及控制杂志, 9(2 – 5): I – IV, III – VI, II – VI, I – III]

Liu QY, 2004. Control of Environmentally Harmful Organisms. Chemical Industry Press, Beijing. 76 – 88. [刘起勇, 2004. 环境有害生物防治. 北京: 化学工业出版社. 76 – 88]

Lu WC, Lin LF, Duan JH, Yi JR, Cai SW, Yin WX, 2004. A study on the artificial rearing of *Monomorium pharaonis*. *Chinese Journal of Hygienic Insecticides and Equipments*, 10(4): 266 – 267. [卢文成, 林立丰, 段金花, 易建荣, 蔡松武, 阴伟雄, 2004. 小黄家蚁的人工饲养研究. 中华卫生杀虫药械, 10(4): 266 – 267]

Wang ZD, Chen JZ, Song ZQ, Jiang ZK, Han ZJ, Chen C, 2007. Studies on synthesis and repellent activity of 8-hydroxylcarveol and its derivatives. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 27(4): 1 – 6. [王宗德, 陈金珠, 宋湛谦, 姜志宽, 韩招久, 陈超, 2007. 8-羟基别二氢葛缕醇及其衍生物的合成与驱避活性研究. 林产化学与工业, 27(4): 1 – 6]

Wang ZD, Song J, Chen JZ, Song ZQ, Shang SB, Jiang ZK, Han ZJ, 2008a. QSAR study of mosquito repellents from terpenoid with a six-member-ring. *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 18(9): 2854 – 2859.

Wang ZD, Song J, Han ZJ, Jiang ZK, Zheng WQ, Chen JZ, Song ZQ, Shang SB, 2008b. Quantitative structure-activity relationship of terpenoid aphid antifeedants. *J. Agric. Food Chem.*, 56(23): 11361 – 11366.

Wang ZD, Song J, Jiang ZK, Chen JZ, Han ZJ, Zheng WQ, Song ZQ, Shang SB, 2009. Studies on repellency and quantitative structure-activity relationship of ant repellent derived from turpentine oil. *Chemistry and Industry of Forest Products*, 29(B10): 47 – 53. [王宗德, 宋杰, 姜志宽, 陈金珠, 韩招久, 郑卫青, 宋湛谦, 商士斌, 2009. 松节油基萜类蚂蚁驱避剂的驱避活性与定量构效关系研究. 林产化学与工业, 29(B10): 47 – 53]

Wang ZD, Song J, Jiang ZK, Han ZJ, Chen JZ, Song ZQ, Shang SB, Chen C, 2008. Study of the structure-activity relationship and repellent mechanism. *Chinese Journal of Hygienic Insecticides and Equipments*, 14(6): 472 – 476. [王宗德, 宋杰, 姜志宽, 韩招久, 陈金珠, 宋湛谦, 商士斌, 陈超, 2008. 驱避剂的构效关系和驱避机理研究. 中华卫生杀虫药械, 14(6): 472 – 476]

Yang ZZ, 1995. Ecology and control of *Monomorium pharaonis*. *Chinese Journal of Vector Biology and Control*, 6(3): 233 – 236. [杨振洲, 1995. 小黄家蚁生态学及防治概况. 中国媒介生物学及控制杂志, 6(3): 233 – 236]

Yi YX, Wang ZD, Jiang ZK, 2010. The research progress of terpenoids pesticide compounds. *Chinese Journal of Hygienic Insecticides and Equipments*, 16(1): 60 – 63. [伊廷欣, 王宗德, 姜志宽, 2010. 萜类农药化合物的研究进展. 中华卫生杀虫药械, 16(1): 60 – 63]

Zeng L, Lu YY, Chen ZN, 2005. Monitoring and Control of the Red Imported Fire Ants. Guangdong Science and Technology Press, Guangzhou. 26 – 31. [曾玲, 陆永跃, 陈忠南, 2005. 红火蚁监测与防治. 广州: 广东科技出版社. 26 – 31]

Zhang X, 2010. Invasion of the Red Imported Fire Ant (*Solenopsis invicta* Buren) and Its Effects on the Diversity of Indigenous Ants. MSc Thesis, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou. [张翔, 2010. 红火蚁入侵扩散及对入侵地蚂蚁多样性影响. 福州: 福建农林大学硕士学位论文]

Zhang ZG, Zhang DZ, An YY, Li HJ, 2007. Progress of ant resource study in China. *Journal of Agricultural Sciences*, 28(3): 63 – 67. [张志高, 张大治, 安玉英, 李洪静, 2007. 中国蚂蚁资源研究进展. 农业科学研究, 28(3): 63 – 67]

Zheng WQ, Jiang ZK, Han ZJ, Wang ZD, Chen C, Jin XY, 2008a. Screening of ant repellents from terpenoids. *Chinese Journal of Hygienic Insecticides and Equipments*, 14(2): 84 – 86. [郑卫青, 姜志宽, 韩招久, 王宗德, 陈超, 金宪杨, 2008a. 萜类化合物筛选蚂蚁驱避剂的研究. 中华卫生杀虫药械, 14(2): 84 – 86]

Zheng WQ, Jiang ZK, Han ZJ, Wang ZD, Chen C, Jin XY, Chen JZ, 2008b. Comparison between dipped seeds and dipped filter paper in ant repellent bioassay. *Chinese Journal of Hygienic Insecticides and Equipments*, 14(1): 27 – 29. [郑卫青, 姜志宽, 韩招久, 王宗德, 陈超, 金宪杨, 陈金珠, 2008b. 两种测定蚂蚁驱避活性实验方法的比较分析. 中华卫生杀虫药械, 14(1): 27 – 29]

(责任编辑: 赵利辉)